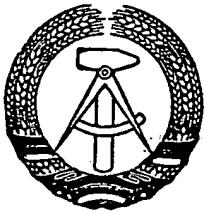


Deutsche
Demokratische
Republik



Amt
für Erfindungs-
und Patentwesen

PATENTSCHRIFT 109 225

Wirtschaftspatent

Erlaubt gemäß § 5 Absatz 1 des Kinderungsgesetzes zum Patentgesetz

Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 19.07.73
(WP C 08 f / 172 423)

Priorität: —

Ausgabetag: 20.10.74

Int. Cl.:
C 08 f, 1/42
C 08 f, 3/00

Kl.:
39 b4, 1/42
39 b4, 3/00

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Erfinder: Koinzer, Dipl.-Chem. Peter;
Langbein, Dipl.-Chem. Dr. Ulrich

zugleich

Inhaber:

Verfahren zur selektiven vinylanalogen Polymerisation
von Norbornen

109 225

4 Seiten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven vinyl-anologen Polymerisation von Norbornen.

Es ist bekannt, daß sich Norbornen unter Normaldruck nach drei Mechanismen polymerisieren läßt:

- durch kationische Polymerisation, die durch Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts und niedrige Polymerisationsgrade charakterisiert ist,
- durch vinylanaloge Polymerisation über die Doppelbindung und
- durch ringöffnende Polymerisation (siehe Formelseite I).

Des weiteren ist bekannt, Cycloolefine mit Vanadin-Ziegler-Systemen zu Polymeren umzusetzen, die keine Ringöffnungsstrukturen enthalten. Als Katalysatoren finden die Kombinationen $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{VCl}_4$ und $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{V}(\text{acac})_3$ bei -30°C Verwendung, wobei die resultierenden Polymeren nicht als oxidationsbeständig ausgewiesen wurden. Eine Überprüfung ergab, daß die mit den Vanadin-Ziegler-Katalysatoren erhaltenen Polynorbornene keine besonders hohe Oxidationsstabilität besitzen.

Weiterhin ist bekannt, daß Norbornen mit Hilfe von Titan-Ziegler-Katalysatoren polymerisierbar ist. Nach dem in der US-Patentschrift 2 932 630 beschriebenen Verfahren gelingt es jedoch nur, die Ringöffnungspolymerisation selektiv zu gestalten, während die vinylanaloge Polymerisation stets vom Ringöffnungsmechanismus begleitet wird und die so erhaltenen Polymerisate auf Grund des hohen Doppelbindungsgehaltes nicht genügend alterungs- und wärmebeständig sind.

Auch die nach der US-Patentschrift 2 721 189 synthetisierten Polynorbornene besitzen nicht die geforderten Eigenschaften. Diese Produkte zersetzen sich bereits bei 300°C , ohne vorher zu schmelzen.

Somit besitzen die bekannten Verfahren den Nachteil, daß entweder die Polymerisationsparameter den üblichen technischen Anforderungen nicht entsprechen oder Produkte entstehen, die auf Grund des hohen Doppelbindungsgehaltes Vernetzungs- und Oxydationserscheinungen unterliegen bzw. unter 300°C nicht schmelzen, sich aber bei dieser Temperatur schon zersetzen und deshalb nach einfachen Technologien nicht verarbeitet werden können.

Zweck der Erfindung ist es, Polymerivate aus Norbornen zu synthetisieren, die eine hohe thermische und oxydative Stabilität aufweisen. Die Polymeren sollen weiterhin unter technisch vertretbaren Reaktionsbedingungen synthetisierbar sein und sich plastisch so verarbeiten lassen, daß die hohe Wärme- und Alterungsbeständigkeit durch die Verarbeitung nicht beeinträchtigt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Synthese von wärme- und alterungsbeständigen Polynorbornen mit Hilfe von Mischkatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur selektiven vinylanalogen Polymerisation von Norbornen gelöst, wobei erfindungsgemäß das Norbornen mit Hilfe von Katalysatorsystemen aus Titansalzen der allgemeinen Formeln $\text{TiX}_{4-n}(\text{OR})_n$ bzw. TiX_3 , in denen X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder Gemische dieser Halogene und R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Gruppierung darstellen und n Werte von 0 bis 4 einnimmt, sowie Aluminiumorganyle der allgemeinen Formel $\text{AlR}_{3-m}\text{X}_m$, in der R eine Hydrid-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkyl-Gruppierung und X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder einen Liganden

des Typs OR bedeuten; wobei R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Gruppe darstellt und m die Werte 1 oder 2 besitzt, polymerisiert wird.

Mit Vorteil verwendet man die Systeme $\text{AlR}_{3-m}\text{X}_m + \text{TiX}_{4-n}(\text{OR})_n$ und $\text{AlR}_{3-m}\text{X}_m + \text{TiX}_3$, wobei X insbesondere durch die Halogene Cl, Br und J vertreten wird und n den Wert 0 besitzt.

Besonders günstig ist die Verwendung eines Katalysatorsystems $\text{AlR}_{3-m}\text{X}_m + \text{TiX}_{4-n}(\text{OR})_n$ mit einem molaren Al/Ti -Verhältnis $\geq 0,5$.

Auch die Verwendung eines Katalysatorsystems $\text{AlR}_{3-m}\text{X}_m + \text{TiX}_3$ mit einem molaren Al/Ti -Verhältnis $\geq 0,5$ hat sich als vorteilhaft erwiesen.

Die Katalysatorsysteme werden ungealtert oder unterschiedlich lange gealtert eingesetzt.

Die Polymerisation wird bei Temperaturen zwischen -30 und 150°C , vorzugsweise zwischen 0 und 100°C , durchgeführt.

Die Polymerisation wird in organischen Lösungsmitteln, wie aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Hexan, Heptan, Cyclohexan, gereinigte Benzinfractionen, Benzol oder Toluol durchgeführt.

Als Beispiele für die erfindungsgemäß einzusetzenden Titanverbindungen seien folgende angeführt:

Titantrachlorid, Titanetrabromid, Titanetraiodid, Alkoxytitantihalogenid, Dialkoxytitandihalogenid, Titantrichlorid.

Als Aluminiumorganyle im Sinne der Erfindung gelten z. B.: Dialkyaluminiummonochlorid, Dialkyaluminium-monobromid, Dialkyaluminiummonoiodid, Dialkyaluminiummonoalkylat, Dialkyaluminiummonoarylat.

Die mengenmäßige Zusammengabe der Katalysatorkomponenten hängt von ihren Eigenschaften ab und muß so gewählt werden, daß keine Katalysatorspezies entstehen, die in der Lage sind, Norbornen kationisch zu polymerisieren.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen selektiv 2,3-verknüpften Polynorbornene zeichnen sich durch ihre hohe thermische und oxydative Stabilität, ihre Löslichkeit in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln und durch ihre plastischtechnische Verarbeitbarkeit oberhalb ihres Schmelzbereiches von ungefähr 300°C aus. Auf Grund dieser Eigenschaften bietet sich ein Einsatz dieser Polynorbornene für viele spezielle Anwendungsgebiete an.

Im Gegensatz dazu gelingt die selektive Vinylpolymerisation nicht mit Aluminiumorganyle des Typs AlR_3 bzw. MeAlR_2 , wobei R einen Hydrid- oder Alkylgruppen und Me ein Alkalimetall darstellen, wie sie in der US-Patentschrift 2 932 630 beschrieben werden. Die erhaltenen Polymeren und ebenso die nach der US-Patentschrift 2 721 189 dargestellten Polynorbornenprodukte zersetzen sich schon bei 300°C , ohne zu schmelzen.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

In ein 2-l-Reaktionsgefäß aus Glas werden 625 ml n-Heptan, 50 mmol TiCl_4 und 100 mmol AlEt_2Cl gegeben. Nach 1ständiger Alterung bei 50°C werden bei 60°C 2,5 mol Norbornen in soviel n-Heptan zudosiert, daß das Volumen des Gesamtansatzes 1 l beträgt. Der Ansatz wird 5 Std. bei 60°C gerührt, dann mit Methanol abgestoppt und anschließend in Methanol ausgefällt.

Man erhält 190 g Polynorbornen mit einem Schmelzbereich von 280 bis 290°C .

Beispiel 2:

In ein 2-l-Reaktionsgefäß aus Glas werden 625 ml n-Heptan, 50 mmol (*n*-BuO)₂TiCl₂ und 200 mmol AlEt₂J gegeben. Nach 1stündiger Alterung bei 50 °C werden bei 60 °C 2,5 mol Norbornen in soviel n-Heptan zudosiert, daß das Gesamtvolumen des Ansatzes 1 l beträgt. Anschließend wird 5 Std. bei 60 °C gerührt. Danach wird der Ansatz in Methanol ausgefällt.

Man erhält 15 g Polynorbornen mit einem Schmelzbereich von 250 bis 260 °C.

Beispiel 3:

In ein 2-l-Reaktionsgefäß aus Glas werden 625 ml n-Heptan, 100 mmol γ-TiCl₃ und 200 mmol AlEt₂Cl gegeben. Nach 1stündiger Alterung bei 50 °C werden bei 80 °C 2,5 mol Norbornen zudosiert und der Ansatz auf 1 l mit n-Heptan aufgefüllt. Der Ansatz wird 5 Std. bei 80 °C gerührt und anschließend in Methanol ausgefällt.

Man erhält 115 g Polynorbornen mit einem Schmelzbereich von 250 bis 270 °C.

Beispiel 4:

In ein 2-l-Reaktionsgefäß aus Glas werden 625 ml n-Heptan, 100 mmol γ-TiCl₃ und 300 mmol AlEt₂OEt gegeben. Nach 1stündiger Alterung bei 20 °C werden 2,5 mol Norbornen in soviel n-Heptan zudosiert, daß der Gesamtansatz 1 l beträgt. Der Ansatz wird 20 Std. bei 20 °C gerührt. Nach dem Aufarbeiten erhält man 25 g Polynorbornen mit einem Schmelzbereich von 210 bis 230 °C.

Beispiel 5:

Man verfährt gemäß Beispiel 1; ändert den Katalysator jedoch nicht und polymerisiert 5 Std. bei 20 °C.

Man erhält 140 g Polynorbornen, das bei 220 bis 240 °C schmilzt.

Beispiel 6:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, polymerisiert jedoch bei 80 °C. Nach dem Aufarbeiten werden 235 g Polynorbornen mit einem Schmelzbereich von 280 bis 290 °C erhalten.

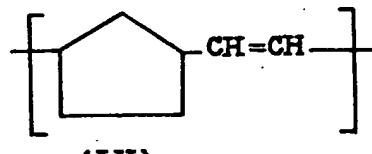
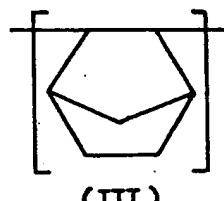
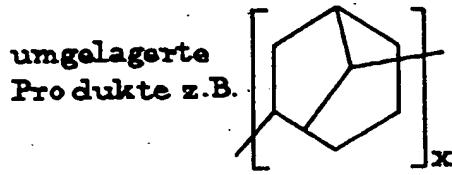
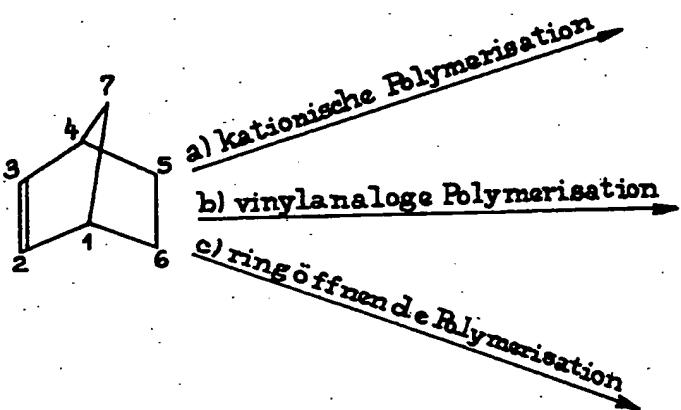
Beispiel 7:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch an Stelle von n-Heptan als Lösungsmittel Toluol und polymerisiert bei 40 °C. Nach dem Aufarbeiten werden 235 g Polynorbornen mit einem Schmelzbereich von 290 bis 305 °C erhalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur selektiven vinylanalogen Polymerisation von Norbornen, dadurch gekennzeichnet, daß Norbornen mit Hilfe von Katalysatorsystemen aus Titansalzen der allgemeinen Formeln $TiX_{4-n}(OR)_n$ bzw. TiX_3 , in denen X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder Gemische dieser Halogene und R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl oder Arylalkylgruppierung darstellen und n die Werte 0 bis 4 einnimmt, sowie Aluminiumorganylen der allgemeinen Formel $AlR_{3-m}X_m$, in der R eine Hydrid-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkyl-Gruppierung und X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder einen Liganden des Typs OR bedeuten, wobei R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe darstellt und m die Werte 1 oder 2 einnimmt, polymerisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Systemen $AlR_{3-m}X_m + TiX_{4-n}(OR)_n$ und $AlR_{3-m}X_m + TiX_3$ X insbesondere durch die Halogene Cl, Br, J vertreten wird und n den Wert 0 besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Katalysatorsystem $AlR_{3-m}X_m + TiX_{4-n}(OR)_n$ das molare Al/Ti-Verhältnis ≥ 2 gewählt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Katalysatorsystem $AlR_{3-m}X_m + TiX_3$ das molare Al/Ti-Verhältnis $\geq 0,5$ beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorsysteme ungealtert bzw. unterschiedlich lange gealtert eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei Temperaturen zwischen -30 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 100 °C, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, wie aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird.

Hierzu 1 Seite Formeln



cis und/oder trans